

11. Рябцев А.Д., Серикова Л.А., Коцупало Н.П., Вахромеев А.Г. Использование природных рассолов для получения фторида лития и литийсодержащих фтористых солей с целью применения их в электролитическом производстве алюминия // Известия вузов. Цветная металлургия. — 2003. — № 4. — С. 30–34.
12. Пат. 2184704 РФ. МПК⁷ C01F 7/54, C25C 3/18. Способ получения Li-содержащих фтористых солей для электролитического производства алюминия / А.Д. Рябцев, Л.А. Серикова, Н.П. Коцупало, А.Г. Вахромеев, С.А. Беляев. Заявлен 06.09.99. Оpubл. 10.07.2002. Бюл. № 19.
13. Пат. 2186729 РФ. МПК⁷ C01D 15/04. Способ получения хлорида лития / А.Д. Рябцев, Л.А. Серикова, Н.П. Коцупало, Н.М. Немков, Е.В. Мамылова, Ю.В. Забелин, В.В. Мухин и др. Заявлен 30.05.2000. Оpubл. 10.08.2002. Бюл. № 22.
14. Пат. 2196735 РФ. МПК⁷ C01D 15/02, C25B 1/16, C01D 1/40. Способ получения моногидрата гидроксида лития высокой степени чистоты из материалов, содержащих карбонат лития / А.Д. Рябцев, Н.М. Немков, Л.А. Серикова, В.И. Титаренко, С.В. Сударев. Заявлен 26.07.2001. Оpubл. 20.01.2003. Бюл. № 2.
15. Пат. 2157339 РФ. МПК⁷ C01D 15/04. Способ получения бромистого лития / А.Д. Рябцев, Л.А. Серикова, Н.П. Коцупало, Л.Т. Менжерес. Заявлен 15.09.1998. Оpubл. 10.10.2000. Бюл. № 28.
16. Рябцев А.Д., Коцупало Н.П., Серикова Л.А., Менжерес Л.Т., Мамылова Е.В. Технология получения брома и бромида лития из бромонесных литийсодержащих рассолов // Журнал прикладной химии. — 2003. — Т. 76. — Вып. 12. — С. 1943–1947.
17. Пат. 2157347 РФ. МПК⁷ C02F 9/06 (C02F 9/06, 1:469). Способ получения тампонажных рассолов из природных минерализованных вод и установка для его осуществления / А.Д. Рябцев, А.А. Цхай, В.Ф. Маликов, В.И. Титаренко. Заявлен 19.10.1998. Оpubл. 10.10.2000. Бюл. № 28.

УДК 546.34/36+541.183.123

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЛИТИЕНОСНЫХ БРОМСОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ РАССОЛОВ

Н.П. Коцупало, А.Д. Рябцев, А.А. Кураков, Л.А. Серикова, Е.П. Гущина

ЗАО "ЭКОСТАР-НАУТЕХ". г. Новосибирск
E-mail: kotsu@mail.nsk.ru

Разработаны новые технологии для получения литиевых соединений, брома и бромпродуктов, оксида магния, вяжущих материалов и буровых растворов, а также йода и карбоната стронция из природных высокоминерализованных рассолов и солевых растворов.

Для России наиболее перспективными источниками лития являются высокоминерализованные рассолы Сибирской платформы, содержащие промышленные концентрации, как лития, так и брома, магния и других компонентов. Сибирские рассолы характеризуются следующим средним составом, г/л: LiCl – 2,5; MgCl₂ – 115; CaCl₂ – 362; NaCl – 6,1; KCl – 8,1; Br – 9,5; Σ = 503. Рассолы такого типа в мировой практике не используются из-за сложности их состава и, прежде всего, высокого отношения концентраций щелочноземельных металлов и магния к концентрации лития: $R = C_{(ш.з.м+Mg)} : C_{Li} = 200...400$. Рассолы, промышленно перерабатываемые в США и Чили, имеют этот показатель на уровне 2...15. Для решения проблемы использования Сибирских рассолов впервые созданы технологии и аппаратура для селективного извлечения лития, что позволяет получить после десорбции лития с сорбента растворы хлорида лития с примесями Mg, Ca ($R \leq 8$) и осуществлять их переработку на соединения лития: хлорид, гидроксид, карбонат, бромид, фторид [1, 2]. Схема их получения приводится на рис. 1.

Наряду с широкими возможностями получения литиевых продуктов из рассолов Сибирской платформы их себестоимость может быть существенно снижена за счёт комплексного использования указанного сырья с извлечением брома, магния, кальция и других ценных компонентов.

Получение брома и бромпродуктов из высокоминерализованных рассолов

Из числа известных и промышленно освоенных технологий получения брома наиболее применима к рассолам хлоридного кальциево-магниевого типа, распространённых на территории Сибирской платформы и содержащих до 11 кг/м³ брома, является технология, основанная на отгонке элементарного брома водяным паром после окисления бромид-иона хлором [3]. Однако необходимость транспортировки и хранения больших объёмов жидкого хлора, требующегося для реализации технологии, делают такое производство экологически опасным.

Для улучшения экологических показателей данной технологии целесообразно проводить процесс окисления бромид-ионов в рассоле анодным хлором, получаемым из того же рассола непосредственно на месторождении.

Известны технологические решения электрохимического окисления бромид-иона в кислых бромсодержащих рассолах, осуществляемых в ячейке специальной конструкции, с разделением анодной и катодной камер катионообменной мембраной [4].

Однако предлагаемое решение неосуществимо при электролизе высокоминерализованных рассолов, обогащённых кальцием и магнием, из-за образования на катоде малорастворимых осадков Mg(OH)₂ и Ca(OH)₂ и зарастания катода и мембран.

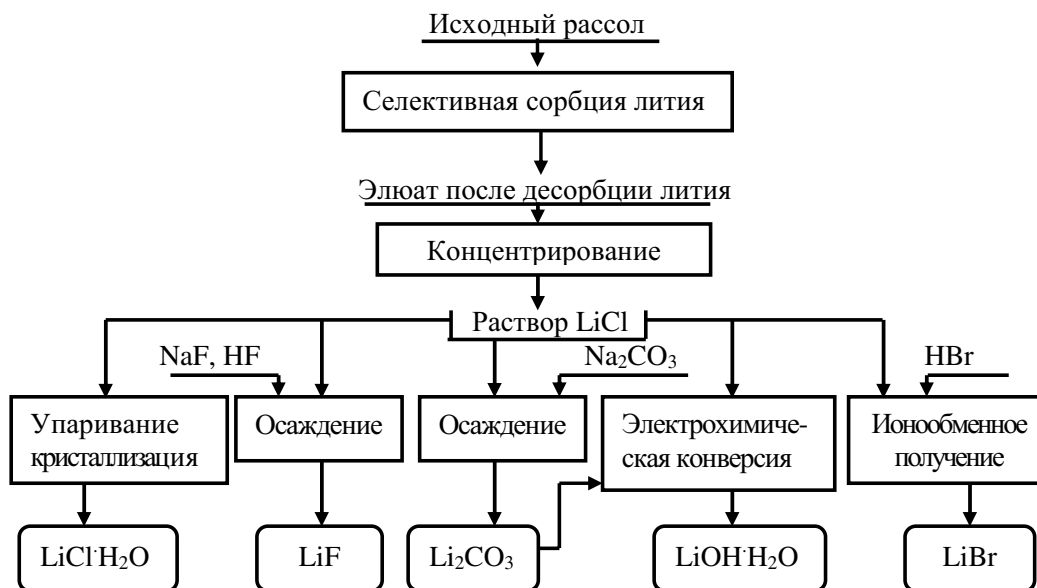


Рис. 1. Схема получения литиевых продуктов из высокоминерализованных рассолов

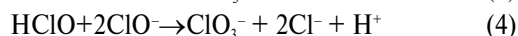
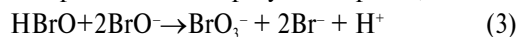
Предлагается решение по получению активного хлора в двухкамерных электролизёрах с камерами, разделёнными анионообменной мембраной [5]. Циркуляция соляной кислоты в анодной камере электролизёра позволяет поддерживать pH анолита в пределах 1...2 и тем самым исключить осадкообразование на катоде. При этом высокие степени окисления бромид-ионов могут быть получены только при значительном избытке хлора. Избыточный хлор предлагается использовать для окисления бромид-ионов в дополнительных порциях свежего рассола. На основании выполненных исследований предложен способ и установка для получения брома из высокоминерализованных рассолов [5] с обработкой в электролизёре только части исходного рассола, а избыток хлора улавливать в абсорбере, куда поступает свежий рассол и анодный газ, содержащий бром и избыточный хлор.

Однако более технологичным решением данной проблемы явилось использование бездиафрагменного электролизёра. В этом случае в присутствии избытка хлора, выделяющегося на аноде, при интенсивном перемешивании в системе возможно образование более растворимых, чем гидроксиды Ca и Mg, гипохлоритов кальция и магния [6]. В соответствии с изотермой растворимости в системе $\text{Ca}(\text{ClO})_2\text{--Ca}(\text{OH})_2\text{--CaCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ при 25 и 50 °С растворимость гипохлорита кальция достигает 250 г/л, в то время как растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ не превышает 0,5 г/л [7].

Образование кислородсодержащих соединений хлора и брома (гипохлоритов, гипобромитов, хлоратов и броматов) при избытке элементарных галогенов – Cl_2 и Br_2 , осуществляется в результате комплекса реакций. Основными из них являются гидролиз свободных галогенов:



Накопление ионов ClO^- и BrO^- по реакциям (1) и (2) приводит к образованию соответствующих хлорат- и бромат-ионов в результате реакций:



Их образование происходит также в результате электродных процессов, сопровождающихся разрядом ионов ClO^- (BrO^-) до ClO_3^- (BrO_3^-) [6].

Образующиеся в бездиафрагменном электролизёре гипохлориты, гипобромиты Ca и Mg, вероятно, и объясняют факт отсутствия осадков на поверхности электродов. Избыток хлора в системе, как и в описанном выше способе [5], улавливается путём поглощения его свежими порциями рассола в абсорбере. На рис. 2 показана технологическая схема получения брома с использованием анодного хлора для окисления бромид-ионов.

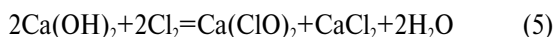
При комплексной переработке высокоминерализованных рассолов упрощается процесс производства бромида лития, для получения которого можно использовать жидкий бром и элюаты селективной сорбции лития из рассолов [8]. В качестве бромирующего агента целесообразно применять либо бромную воду, для десорбции из неё паров брома, улавливаемых раствором LiOH или пульпой Li_2CO_3 [9], либо жидкий бром, из которого в присутствии восстановителя можно получать бромистоводородную кислоту [3, 10]. Последнюю, в свою очередь, используют для десорбции лития с катионита насыщенного литием при пропускании через него элюатов. Вторым способом является более простым, т.к. не требует затрат энергии на конверсию LiCl в LiOH или осаждения Li_2CO_3 из элюатов.

Другим направлением использования брома в рамках комплексной схемы является получение броморганических соединений. Из производных парафинового ряда углеводородов могут быть получены различные бромметаны – метилбромид,

бромформ, тетрабромметан. Из производных ароматических углеводородов могут производиться антипирены: декабромдифенилоксид, гексабромциклододекан, дибромбутендиол, тетрабромдифенилолпропан, тетраброманилин и др., используемые в качестве добавок, придающих огнестойкость полимерам и пластмассам [11].

Наконец, в рамках комплексной технологии может быть получен реагент для извлечения золота из бедных руд и эфелей [11]. Впервые предлагается для извлечения золота проводить предварительную обработку бедных руд, природным рассолом ($\text{pH} \sim 2$), а после хлоридной пропитки осуществлять обработку окислителями, в качестве которых целесообразно использовать рассол после электрохимического окисления галогенид-ионов и содержащий Cl_2 и Br_2 в растворённом состоянии. Для этих целей можно использовать также раствор гипохлорита кальция, полученного из хлорида кальция [12].

Гипохлорит кальция можно получить также из местного известняка методом хлорирования известкового молока:



Процесс осуществляется в бездиафрагменном электролизёре при плотности тока $11 \dots 17 \text{ А/дм}^2$ и $\text{pH} \ 2,3 \dots 12$. Полученные растворы представляют собой смесь хлорида и гипохлорита кальция с содержанием активного хлора до 100 г/л [13].

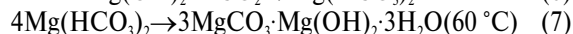
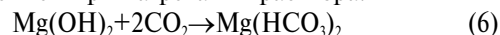
Получение $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и оксида магния из высокоминерализованных рассолов

По предлагаемой технологии можно организовать совместное получение солей магния и кальция

в виде магнезии углекислой (или оксида магния) и шестиводного хлорида кальция [14].

Для получения $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ подземный рассол, пересыщенный по CaCl_2 , охлаждают до температуры ниже, чем температура рассола в пласте ($25 \dots 40^\circ \text{C}$). При этом осуществляется самопроизвольная кристаллизация шестиводного кристаллогидрата хлорида кальция, глубина осаждения которого зависит от температуры охлаждаемого рассола (рис. 3).

Для лучшего осаждения магния из высокоминерализованного рассола с применением известкового молока требуется его разбавление. Т.к. после извлечения брома и лития концентрация солей снижается примерно в 1,5 раза, то такой рассол используется без дополнительного разбавления. Для ускорения коагуляции осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ использовали обратную затравку гидроксида магния и коагулянт – полиакриламид. Лучшие результаты осаждения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ получены при наличии CaCO_3 в затравке (остатка необожженного известняка). Промытый осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ использовали для получения магнезии углекислой. С этой целью осадок репульпировали в воде и проводили карбонизацию пульпы для перевода $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в растворимый бикарбонат магния – $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ с последующим его разложением при нагревании раствора:



Такой приём позволяет после прокаливания магнезии углекислой получать оксид магния высокой чистоты (содержание CaO в его составе не превышает $0,5\%$).

Раствор после осаждения магния использовали для получения "тяжёлого солевого раствора" с

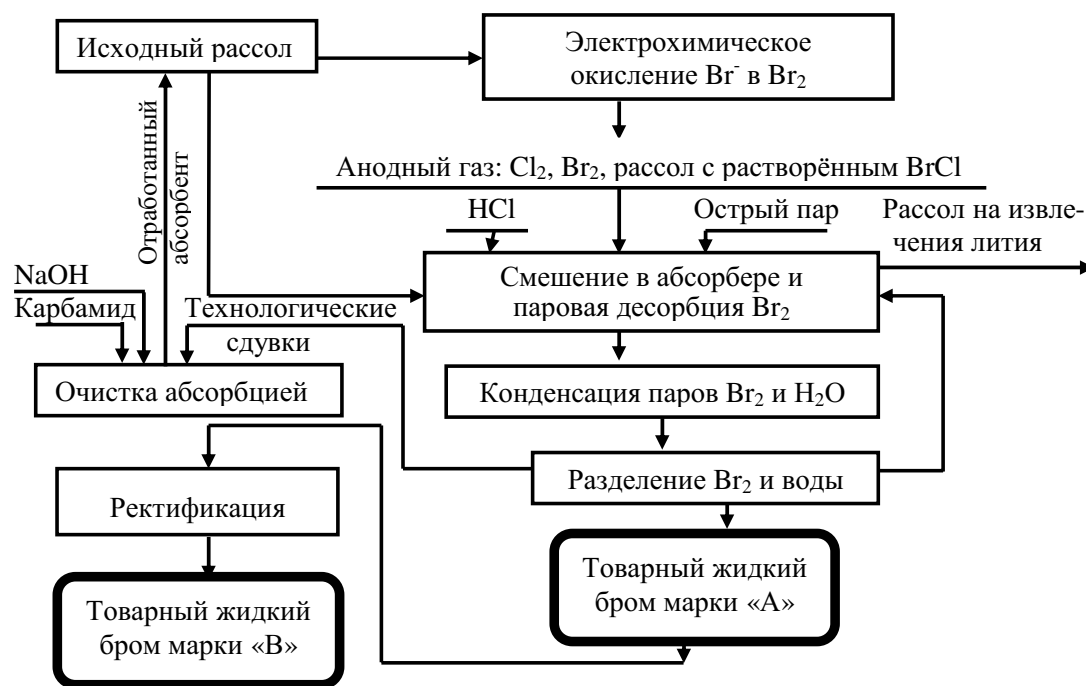


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема получения брома из рассолов методом паровой десорбции с использованием процесса электрохимического окисления галогенид-ионов



Рис. 3. Политерма кристаллизации $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при охлаждении рассола от $+15$ до -25 °C

плотностью $\rho = 1,28 \text{ т/м}^3$. С этой целью его укрепляют хлоридом кальция, выпавшим из рассола после подъема на поверхность, для использования в качестве промывочного раствора, применяемого при бурении на нефть и газ. Хлорид кальция может эффективно использоваться и для борьбы с наледями на дорогах в зимнее время года.

Разработанная технология позволяет получать четыре коммерческих продукта: $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; магниевую углекислую, оксид магния и буровой раствор (рис. 4) [15].

Кроме того, получение оксида магния по технологии [15] и бишофита из того же рассола [16] поз-

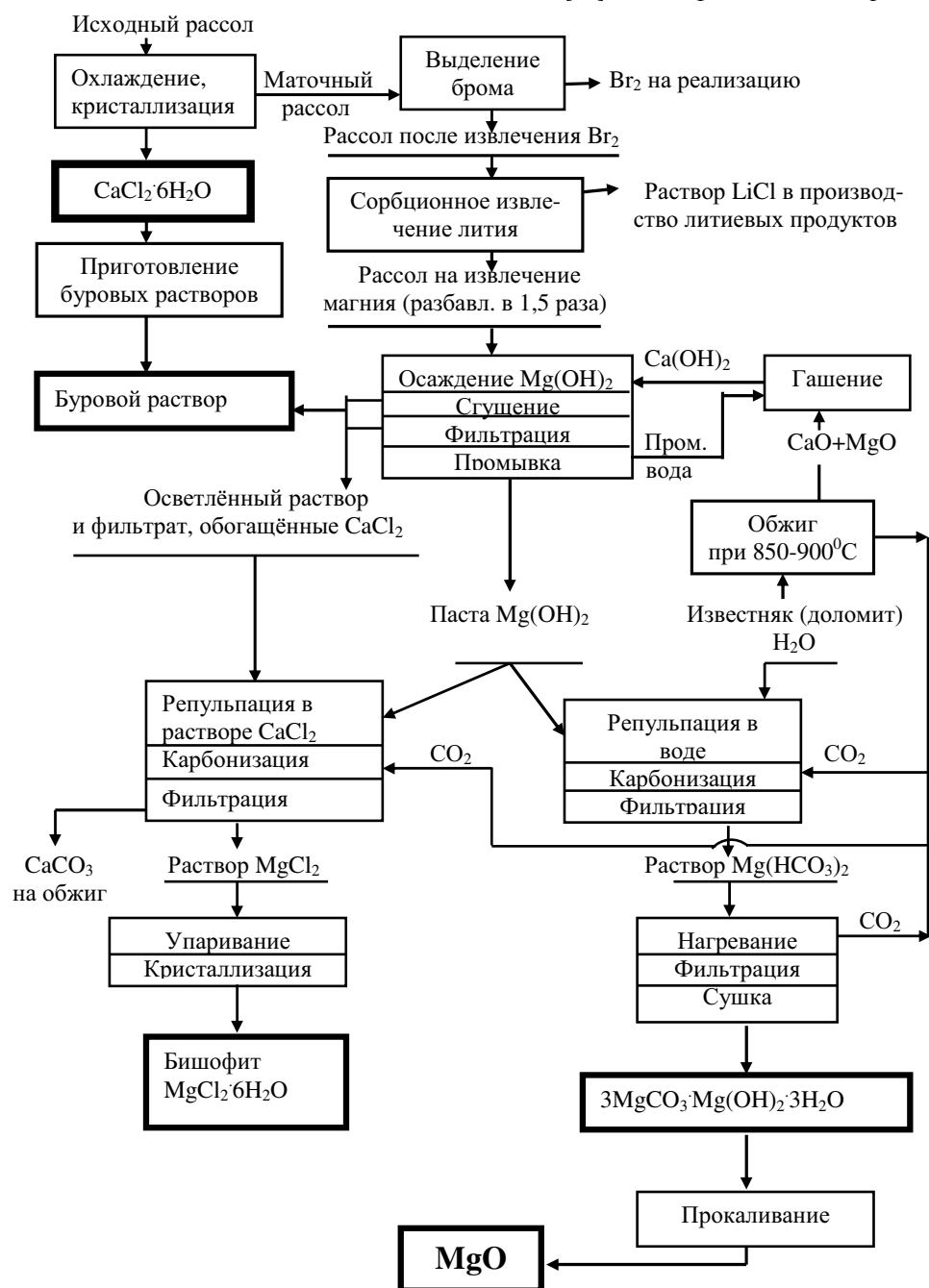


Рис. 4. Получение магниевых и кальциевых продуктов в составе схемы комплексной переработки в товарные продукты литийно-магниевых высокоминерализованных рассолов хлоридно-кальциевого типа

воляет использовать высокоминерализованные рассолы для получения магнезиального вяжущего материала (цемента Сореля).

62...67% вес MgO 38...33% вес $MgCl_2 \cdot 6H_2O$



Рис. 5. Получение цемента Сореля

Такой цемент очень важен при получении тампонажных растворов, используемых при бурении на нефть и газ, особенно при прохождении пластов с высокой магнезиальной агрессией.

Особо следует отметить, что предлагаемая схема комплексной переработки литиеносных рассолов Восточной Сибири предусматривает возможность последовательного ввода в эксплуатацию вышеописанных производств в любой очередности, определяемой степенью готовности к промышленному освоению той или иной технологии. При этом следует помнить, что при получении магниевых продуктов без предварительного извлечения лития и брома рассол следует разбавлять пресной водой примерно в 1,5...2,0 раза.

Получение товарных концентратов из слабоминерализованных вод

Из нецелевого сырья [1], например, минерализованных вод сеноманского горизонта (Западная Сибирь), а также попутных нефтяных вод Тюменской и Томской областей, имеющих близкий состав к водам сеноманского горизонта, после концентрирования могут быть получены не только товарные концентраты (ТК) – "тяжёлые солевые растворы" [17], но и попутные продукты: соли лития, йод, бром, оксид магния, соли стронция. ТК обогащены солями стронция по отношению к кальцию в большей степени, чем высокоминерализованные рассолы хлоридного кальциево-магниевого типа, у которых соотношение концентраций Ca:Sr составляет 57...150. ТК, выделенный после концентрирования сеноманской воды (Σ солей – 20,4 г/л), имеет следующий состав, г/л: Na – 55,9; Mg – 1,5; Ca – 6,8; Sr – 0,5; Li – 0,035; Br – 0,34; I – 0,17; Cl – 106,5, Σ солей – 173. Из состава ТК следует, что содержания ценных компонентов в них превышают промышленные концентрации: лития – в 3,5; йода – в 1,7; брома – в 2,3; стронция – в 1,7 и магния – в 1,5 раза.

Получение йода и брома из ТК

За счёт разницы значений окислительно-восстановительного потенциала йода и брома по отношению к нормальному водородному потенциалу (+0,536 и +1,065 В, соответственно) получение I_2 и Br_2 может осуществляться последовательно после окисления иодид- и бромид-ионов электролизным хлором (гипохлоритом) и абсорбцией галогенид-ионов раствором NaOH. Выделение I_2 осуществляется по реакциям:



Полученную йод-пасту промывают водой и отжимают на прессе.

После перевода бромид-иона в Br_2 десорбцию брома осуществляют воздухом (паром). Выделение брома из бромид-броматной смеси, полученной абсорбцией Br_2 раствором NaOH, осуществляют соляной кислотой по аналогии с реакциями (8) и (9) с последующей отгонкой паром и конденсацией паров брома и воды [3].

Получение карбоната стронция из ТК

Существуют различные способы разделения близких по свойствам Ca^{2+} и Sr^{2+} , таких как ионообменная адсорбция, экстракция, осаждение. Наиболее эффективным способом является метод ионно-обменного разделения Sr^{2+} и Ca^{2+} с последующим осаждением $SrCO_3$ из обогащённого стронцием раствора и $CaCO_3$ из раствора, обогащённого кальцием. Известно [18], что для получения солей стронция наиболее благоприятным является соотношение концентраций $Ca:Sr \leq 20$. В случае использования сеноманской воды этот показатель составляет 13,6.

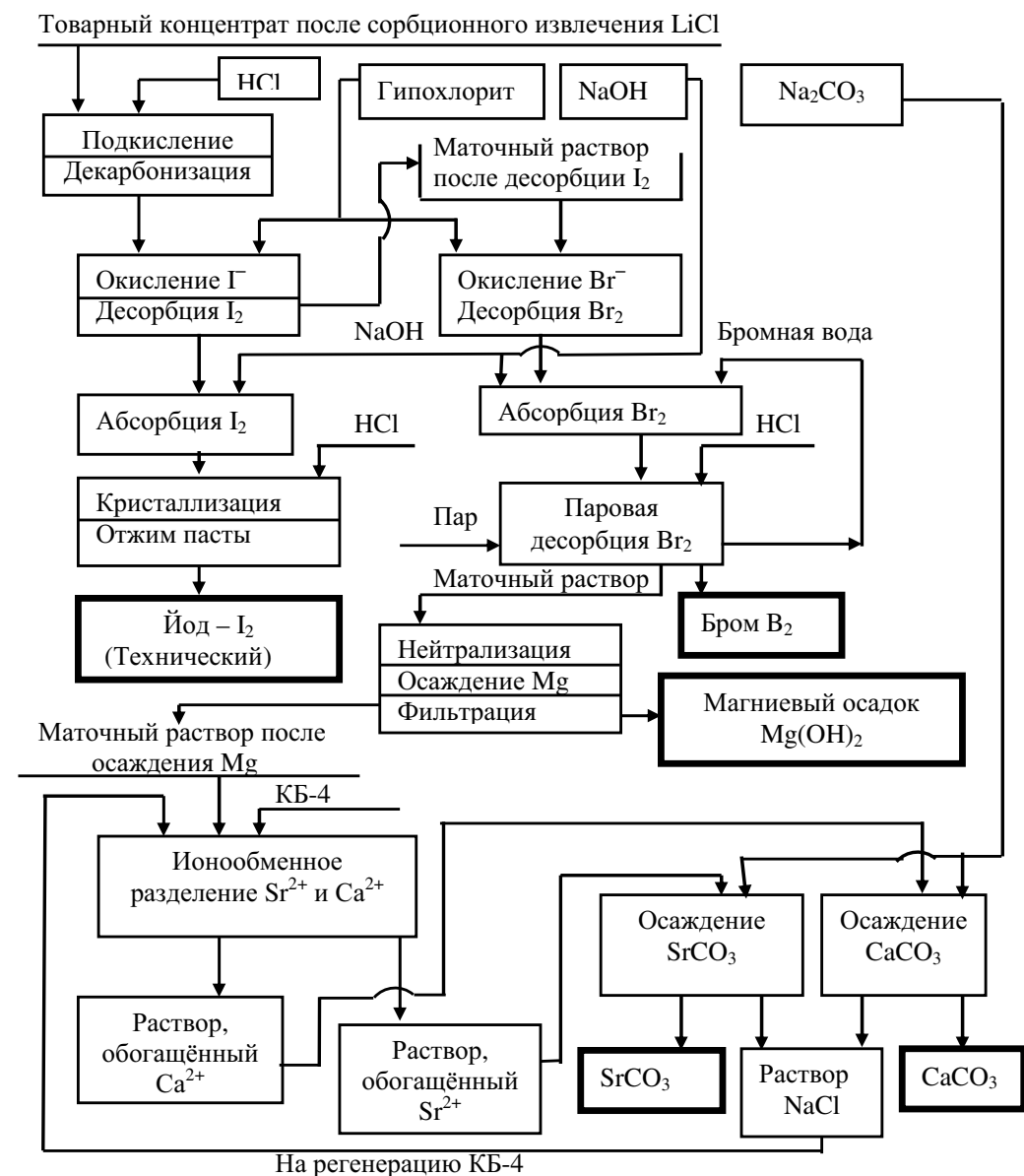
Наиболее селективными к ионам стронция ионитами являются сополимеры метакриловой кислоты и дивинилбензола – КБ-4, КБ-4П2. Ионообменный процесс состоит из трёх стадий: концентрирование стронция на катионообменной смоле в Na^+ форме, элюирование стронция путём вытеснения его из катионообменной смолы и регенерация смолы раствором NaCl. Все процессы можно осуществить как в отдельных противоточных колоннах, так и в едином противоточном аппарате [18]. Предлагаемая схема исключает стадии промывки ионита, обычно осложняющие ионообменные процессы. Но, несмотря на видимую простоту технологии, аппаратное оформление её достаточно сложно. Использование ТК для попутного извлечения стронция целесообразно только в случае получения больших объёмов товарного концентрата.

На рис. 6 представлена схема получения йода, брома, карбонатов кальция и стронция из товарных концентратов после сорбционного извлечения лития.

Заключение

Наряду с широкими возможностями получения литиевых продуктов, высокоминерализованные рассолы являются целевым сырьём для производства брома и бромпродуктов, оксида магния и бишофита, магнезиальных вяжущих материалов и буровых растворов, используемых при бурении на нефть и газ.

На базе бромоносных рассолов Сибирской платформы, содержание брома в которых в десятки раз превышает промышленные кондиции, перспективным проектом является создание крупного промышленного предприятия по получению бро-



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябцев А.Д. Гидроминеральное сырьё — неисчерпаемый источник лития в XXI веке // Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности (производство, наука, образование): Тез. докл. Междунар. научно-практ. конф. — Томск, 2004. — С. 126.
2. Остроушко Ю.И., Дегтярёва Л.В. Гидроминеральное сырьё неисчерпаемый источник лития. Аналитический обзор ВНИИА-томинформ. — М., 1999. — 64 с.
3. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, йода и их соединений. — М.: Химия, 1995. — 299 с.
4. Пат. WO 94/25643. МПК³ C25F 1/16, 1/22; C25F 5/00. Recovery of bromine and Preparation of Hydrobromous Acid from Bromide Solution. Prior Data 30.04.93. Publ Data. 10.11.94. PCT.
5. Пат. 2171862 РФ. МПК⁷ C25B 1/24. Способ извлечения брома из бромсодержащих растворов и установка для его осуществления / А.Д. Рябцев, Е.П. Гушина, П.И. Шинкаренко, Н.П. Коцупало, В.И. Титаренко. Заявлен 25.12.1998. Оpubл. 10.08.2001. Бюл. № 22.
6. Рябцев А.Д., Немков Н.М., Серикова Л.А., Коцупало Н.П., Сударев С.В. Получение брома из рассолов Сибирской платформы методом бездиафрагменного электролиза // Химия в интересах устойчивого развития. — 2003. — Вып. 11. — С. 763—769.
7. Справочник химика. — Л.: Химия, 1971.
8. Рябцев А.Д., Коцупало Н.П., Серикова Л.А., Менжерес Л.Т., Мамылова Е.В. Технология совместного получения брома и бромидов лития из бромосодержащих литийсодержащих рассолов // Журнал прикладной химии. — 2003. — Т. 76. — Вып. 12. — С. 1943—1947.
9. Пат. 2205796 РФ. МПК⁷ C01D 15/04. Способ получения бромистого лития / Л.Т. Менжерес, Н.П. Коцупало, А.Д. Рябцев, А.Г. Вахромеев, Е.В. Мамылова. Заявлен 15.04.1998. Оpubл. 10.06.2003. Бюл. № 16.
10. Пат. 2157339 РФ. МПК⁷ C01D 15/04. Способ получения бромистого лития / А.Д. Рябцев, Л.А. Серикова, Н.П. Коцупало, Л.Т. Менжерес. Заявлен 15.09.1998. Оpubл. 10.10.2000. Бюл. № 28.
11. Рябцев А.Д., Вахромеев А.Г., Коцупало Н.П. Высокоминерализованные рассолы — перспективное сырьё для получения брома и бромпродуктов // Физико-химические проблемы разработки полезных ископаемых. — 2003. — № 5. — С. 105—113.
12. Коцупало Н.П., Менжерес Л.Т., Рябцев А.Д. Выбор комплексной технологии для переработки рассолов хлоридного кальциевого типа // Химия в интересах устойчивого развития. — 1999. — Вып. 7. — С. 157—167.
13. Фурман А.А. Хлорсодержащие окислительно-отбеливающие и дезинфицирующие вещества. — М.: Химия, 1976. — 416 с.
14. Рябцев А.Д., Коцупало Н.П., Кураков А.А., Менжерес Л.Т., Мамылова Е.В. Высокоминерализованные рассолы — сырьё для получения магниевых продуктов // Химия в интересах устойчивого развития. — 2003. — Вып. 11. — С. 539—546.
15. Пат. 2211803 РФ. МПК⁷ C01F 5/06. Способ получения оксида магния из природных рассолов / А.Д. Рябцев, А.Г. Вахромеев, Л.Т. Менжерес, Е.В. Мамылова, Н.П. Коцупало. Заявлен 26.06.2001. Оpubл. 10.09.2003. Бюл. № 25.
16. Пат. 2051865 РФ. МПК³ C01F 5/30. Способ получения бишофита / Н.П. Коцупало, В.Д. Белых. Заявлен 20.08.1992. Оpubл. 10.01.1996. Бюл. № 1.
17. Пат. 2157347 РФ. МПК⁷ C02F 9/06 (C02F 9/06, 1:469). Способ получения тампонажных рассолов из природных минерализованных вод и установка для его осуществления / А.Д. Рябцев, А.А. Цхай, В.Ф. Маликов, В.И. Титаренко. Заявлен 19.10.1998. Оpubл. 10.10.2000. Бюл. № 28.
18. Горшков В.И., Сафонов М.С., Воскресенский Н.М. Ионный обмен в противоточных колоннах. — М.: Наука, 1981. — 224 с.

УДК 546.07+546.632.34

СЕЛЕКТИВНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ ХЛОРИДНЫХ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ РАССОЛОВ

Л.Т. Менжерес, А.Д. Рябцев, Е.В. Мамылова

ЗАО "ЭКОСТАР-НАУТЕХ". г. Новосибирск

E-mail: kotsu@mail.nsk.ru

Разработан одностадийный процесс синтеза сорбента на основе $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, способного селективно извлекать литий из хлоридных рассолов при температуре 20...40 °С.

До настоящего времени рассолы, встречающиеся на территории азиатского континента (Россия, Китай) не использовались для промышленного получения литиевых соединений. Применительно к рассолам России это объясняется как неблагоприятными климатическими условиями в местах их распространения, не позволяющими естественное гелиоконцентрирование рассолов (как, например, в Чили), так и сложным их составом, обусловленным большим содержанием хлоридов кальция и магния (до 450 г/л). Климатические условия Китая, в отличие от России, позволяют использовать возможность естественного гелиоконцентрирования,

однако очень высокое содержание MgCl_2 в литиеносных рассолах Китая также не позволяет реализовать на практике это преимущество. Переработка таких рассолов, несмотря на высокое содержание LiCl в их составе (2,0...6,0 г/л), невозможна из-за отсутствия эффективной сорбционной технологии с использованием обратимого селективного сорбента. Как известно на сегодняшний день, ни один из селективных сорбентов для извлечения лития из высокоминерализованных хлоридных рассолов с рН 7,0, разработанных и разрабатываемых учёными различных стран мира не вышел на уровень масштабного промышленного использования.